

Estudio preliminar en la miniaturización de electrodos selectivos a iones Pb(II) basados en derivados de tiourea

Preliminary study of the miniaturization of lead (II) ion selective electrode based on thiourea derivatives

Lic. Marcia Viltres-Portales^I, Dra. C. Ana Rosa Lazo-Fraga^I, Dra. C. Alicia Díaz-García^{II},
Dra. C. Ana María Plutín-Stevens^{III}, Dr. C. Raúl Ramos-Cairo^{III}

*mviltres@fq.uh.cu, rosa@imre.oc.uh.cu, adg@fq.uh.cu,
anap@fq.uh.cu, rramos@fq.uh.cu*

^I Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba, ^{II} Laboratorio de Bioinorgánica-Departamento de Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba, ^{III} Laboratorio de Síntesis Orgánica, Facultad de Química, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

Recibido: 9 de febrero de 2017

Aprobado: 18 de abril de 2017

Resumen

En este trabajo se reporta la miniaturización de un electrodo de estado sólido, selectivo al ion Pb(II), que utiliza como portador neutro la 1-benzoil-3,3-dietiltiourea (BDE) y como disolvente mediador el tris-2-etilhexilfosfato (TEHP), ambos inmovilizados en una matriz de cloruro de polivinilo (PVC). Los microelectrodos se construyen con capilares de vidrio de diferentes diámetros (2, 1 y 0,8 mm) y muestran una sensibilidad adecuada al catión metálico, según lo reportado por Nernst para un ion divalente (29,53 mV/década). Además, presentan límites de detección en el orden de 10⁻⁶ mol/L e intervalos de linealidad entre 10⁻⁶ - 10⁻³ mol/L. Estos resultados son semejantes a lo reportado para otros sensores que emplean derivados de tiourea como ionóforo e incluso para electrodos comerciales.

Palabras clave: microelectrodo selectivo a iones Pb(II), 1-benzoil-3,3-dietiltiourea.

Abstract

The present work reports the miniaturization of a solid-contact lead (II) ion selective electrode based on 1-benzoyl-3,3-diethylthiourea (BDE) as neutral carrier and tris-2-ethylhexylphosphate (TEHP) as mediator solvent in a polyvinyl chloride (PVC) matrix. Microelectrodes were prepared with glass capillaries of different diameters (2, 1 y 0,8 mm) and illustrates a good sensitivity to the metallic cation, with a slope close to a Nernstian logarithmic relationship for a divalent ion (29,53 mV/decade). Furthermore, the microelectrodes shows detection limits in order of 10⁻⁶ mol/L and a linearity range from 10⁻⁶ to 10⁻³ mol/L. These results are similar to reports for others sensors based on thiourea derivatives and even for commercial selective electrodes.

Keywords: lead(II)-ion selective microelectrodes, 1-benzoyl-3,3-diethylthiourea.

Introducción

En los últimos años, los sensores químicos muestran una tendencia creciente a la miniaturización. Diferentes áreas como el análisis medioambiental de contaminantes, el análisis de alimentos y la biomedicina requieren del desarrollo de microelectrodos cada vez más viables para realizar determinaciones de diversas especies químicas. Estos dispositivos presentan una serie de ventajas con respecto a las técnicas tradicionales, como son el bajo costo económico, la posibilidad de modificación, una estructura sólida que les confiere una mayor resistencia mecánica, simplicidad, rapidez en su respuesta y un mayor grado de aplicación [1].

La necesidad de determinar la concentración de diversas especies iónicas en los espacios extra- e intracelulares, marcó el inicio de la miniaturización de los sensores electroquímicos [2]. Este proceso se llevó a cabo a partir de ESIs de membrana líquida. Sin embargo, con el objetivo de conseguir configuraciones más robustas, se impuso la eliminación de la solución de referencia interna, lo que no solo facilita la miniaturización, sino que mejora el tiempo de vida útil del sensor [3]. En este sentido, se ha desarrollado una serie de microelectrodos con contacto interno sólido y microelectrodos voltamperométricos [1, 4-6] con diversas geometrías, siendo las más frecuentes la de disco, la cilíndrica y los de configuración "array" que integran varios componentes independientes [7]. Además, se han empleado fibras de carbono, platino, oro y otros metales confinados en capilares de vidrio y puntas de micropipetas.

Aunque el rango de aplicación de los microelectrodos selectivos a iones (MESIs) se encuentra en continua ampliación, incluyendo su uso como detectores en microscopía electroquímica y electroforesis capilar [5, 6], no han sido mucho los esfuerzos en explorar otros diseños de construcción.

Los electrodos selectivos a iones metálicos que utilizan derivados de tiourea, como elemento de reconocimiento, han mostrado excelentes resultados en la detección de especies como Pb^{2+} y Cd^{2+} . Estos ESIs poseen límites de detección de 2×10^{-6} mol/L, una respuesta lineal en el intervalo de concentración entre 10^{-6} – 10^{-3} mol/L, pendientes respuesta de 29,61 y 28,5 mV/década respectivamente y como principales especies interferentes figuran los iones Cu^{2+} y Hg^{2+} [8-10]. En este sentido, los resultados alcanzados sugieren el posible desarrollo de microelectrodos de estado sólido selectivos a iones de metales pesados que empleen receptores de la familia de estos compuestos.

En este trabajo se lleva a cabo la miniaturización de un electrodo selectivo a iones Pb(II) que utiliza como ionóforo la 1-benzoil-3,3-dietiltiourea (BDE) y como plastificante el tris-2-etilhexilfosfato (TEHP) a partir de capilares de vidrio de diferentes diámetros (2, 1 y 0,8 mm).

Materiales y métodos

Los reactivos utilizados provienen de las firmas: Sigma-Aldrich, BDH y Merck. Las pesadas se ejecutaron en una balanza analítica Sartorius modelo BP 61S con sensibilidad de 0,1 mg. La mezcla epoxi-conductora se secó en una estufa marca Boxun modelo BGZ y su resistencia eléctrica se midió con un multímetro digital YFE modelo YF-2100. El agua bidestilada se obtuvo en un bidestilador Aquatron modelo A4D. Las mediciones potenciométricas se realizaron en un pHmetro digital PHSJ-3F, con precisión de $\pm 0,1$ mV. La agitación magnética se realizó en un agitador magnético MLW modelo RT3.

Para la construcción de los macroelectrodos se emplearon tubos de polimetacrilato de 10-12 cm de longitud y 8 mm de diámetro interno, cable eléctrico No. 16 y láminas de cobre de 0,1 mm de espesor, de pureza 99,9 % de la firma Merck.

Para la miniaturización de los electrodos se utilizaron capilares comerciales de 7,5 cm de longitud y 2, 1 y 0,8 mm de diámetro interno y cable eléctrico No. 28.

En la preparación de la mezcla conductora se utilizó polvo de grafito de 1-2 μm de tamaño de partícula y una resina epoxi compuesta por Araldita M y Endurecedor HR.

Como ionóforo se empleó la 1-benzoil-3,3-dietiltiourea (figura 1a), la cual fue sintetizada y caracterizada en el Laboratorio de Síntesis Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad de La Habana. La membrana se preparó a partir de una mezcla del ionóforo con tris-2-etilhexilfosfato TEHP (figura 1b), como disolvente en una matriz de PVC y se empleó THF para su disolución.

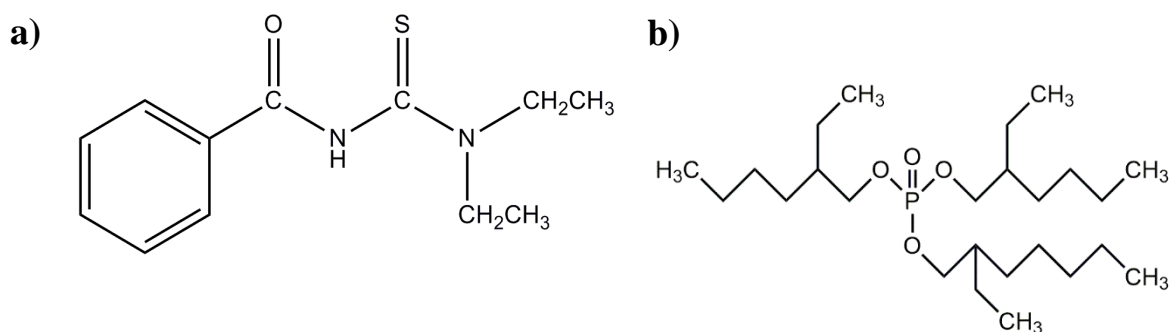


Fig. 1. Estructura de: a) 1-benzoil-3,3-dietiltiourea (BDE) y b) tris-2-etilhexilfosfato (TEHP)

La construcción de los macroelectrodos se realizó según la técnica reportada por Lima y Machado [11] y el procedimiento seguido fue el utilizado por Lazo *et al.* [12].

Para la miniaturización se modificó la técnica citada con anterioridad, teniendo en cuenta el tamaño y diámetro interno de los capilares, proceso que se describe en el esquema de la figura.

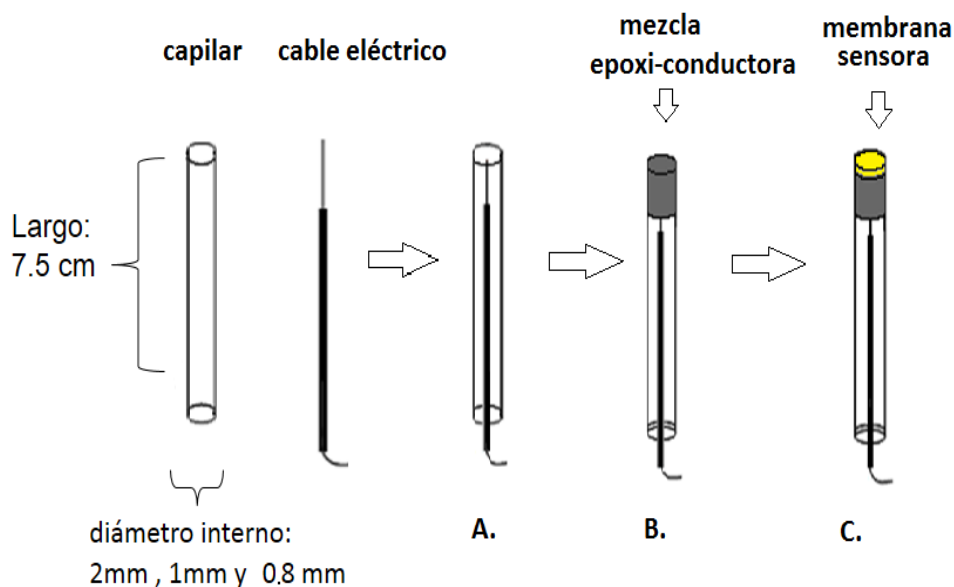


Fig. 2. Etapas de la miniaturización de los electrodos

Para construir los electrodos se coloca el cable eléctrico en su interior y por capilaridad se introduce la resina epoxi conductora (figura 2.A), hasta unos 7 mm del borde del capilar (figura 2.B).

Al igual que los macroelectrodos, los electrodos miniaturizados permanecen en una estufa a 48 °C por 12 h y una vez seca la mezcla epoxi-conductora se mide la resistencia

eléctrica, la que debe ser menor de 2 k Ω . Sobre el extremo de la mezcla se deposita la membrana sensora (figura 2.C).

La respuesta de los sensores se evaluó a partir de la determinación de sus parámetros de calibración. Para ello se utilizó como electrodo de referencia el Ag/AgCl de doble unión líquida, de la marca RUSELL (modelo 90-00-29), saturado con una disolución de referencia de AgCl; el compartimiento externo emplea una disolución de referencia de KNO₃ al 10 %.

Las calibraciones se efectuaron en una celda abierta, con agitación constante y a una temperatura de 25,0 \pm 0,5 °C. La composición de la celda electroquímica es la siguiente: Ag/AgCl | KCl 0,1 mol/L | KNO₃ 10 % || disolución de trabajo || membrana de PVC | soporte conductor | Cu_(s).

Resultados y discusión

Construcción de los electrodos y su miniaturización

La construcción de los electrodos se realiza de forma manual por lo que se hace necesario evaluar cada etapa del proceso de construcción para disminuir el error experimental.

La medición de la resistencia del cuerpo del electrodo permite descartar aquellas réplicas que presenten un valor mayor de 2 K Ω según lo que aparece en la literatura [11]. Como se puede observar en la tabla 1 se muestran los valores de resistencia para una serie de macroelectrodos, los cuales oscilan entre 100-300 Ω .

**TABLA 1. RESISTENCIA MEDIDA
A UNA SERIE DE ELECTRODOS**

| ESI | R (Ω) | ESI | R(Ω) |
|-----|----------------|-----|---------------|
| 1 | 153 | 6 | 187 |
| 2 | 116 | 7 | 196 |
| 3 | 168 | 8 | 182 |
| 4 | 263 | 9 | 179 |
| 5 | 183 | 10 | 102 |

Los electrodos miniaturizados (2 mm, 1 mm y 0,8 mm de diámetro interno) fueron preparados con la misma mezcla epoxi-conductora, sin embargo, los valores de resistencia de los cuerpos de electrodos que tienen menor diámetro interno (1mm y 0,8 mm) presentan una gran dispersión, lo cual se aprecia en la tabla 2. Este

hecho puede estar relacionado con la cantidad de mezcla epoxi-conductora que se introduce en el capilar de vidrio, teniendo en cuenta que disminuyó considerablemente el área a ocupar por dicha mezcla.

TABLA 2. RESISTENCIA MEDIDA A UNA SERIE DE ELECTRODOS MINIATURIZADOS DE DIFERENTES DIÁMETROS INTERNOS

| | | Resistencia (Ω) | | |
|----------|--|--------------------------|-------|--------|
| Diámetro | | 2 mm | 1 mm | 0,8 mm |
| Réplicas | | | | |
| 1 | | 701 | 10 | 763 |
| 2 | | 1 157 | 2 210 | 1 567 |
| 3 | | 1 532 | 682 | 414 |

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, es necesario optimizar la construcción de los electrodos miniaturizados, previo al depósito de la membrana sensora.

Optimización de la construcción de los microelectrodos

En esta etapa se evaluó la cantidad de mezcla epoxi-conductora que se introduce en los capilares de vidrio de 1 y 0,8 mm, de acuerdo con la ecuación (1) derivada de la Ley de Ohm.

$$R = \rho \cdot l / A \quad (1)$$

donde

R- resistencia

l- largo

ρ - resistividad

A-área

En la figura 3 se muestra el esquema de optimización. A partir de los electrodos construidos (figura 3.A) se disminuye, hasta 3 mm, la cantidad de mezcla epoxi-conductora que se introduce en los capilares (figura 3.B). Una vez seca, se determinan los valores de resistencia, que muestran menor dispersión y aparecen reflejados en la tabla 3. Sobre dicha mezcla se deposita la membrana sensora (figura 3.C).

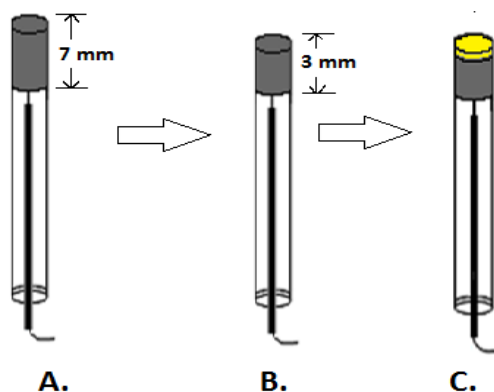


Fig. 3. Optimización de la miniaturización de los electrodos

TABLA 3. RESISTENCIA DE UNA SERIE DE CUERPOS DE ELECTRODOS OPTIMIZADOS

| | | Resistencia (Ω) | |
|----------|----------|--------------------------|--------|
| Réplicas | Diámetro | 1 mm | 0,8 mm |
| | 1 | | 450 |
| 2 | | 834 | 866 |
| 3 | | 256 | 875 |

Calibración de los electrodos

Una vez depositadas las membranas, se activan los macroelectrodos y los electrodos miniaturizados (figura 4) que se calibran mediante el método de las adiciones [13].

A partir de la curva de calibración E vs $\log a$ (Pb^{2+}) se comprueba la calidad de la respuesta de los dispositivos construidos, a través del análisis de una serie de parámetros, tales como: Pendiente (S), Límite Inferior de Respuesta Lineal (LIRL) y Límite Práctico de Detección (LPD).

Los resultados obtenidos muestran una visión general de la funcionalidad de cada tipo de sensor, lo que permitirá establecer si se debe continuar o no el estudio analítico.

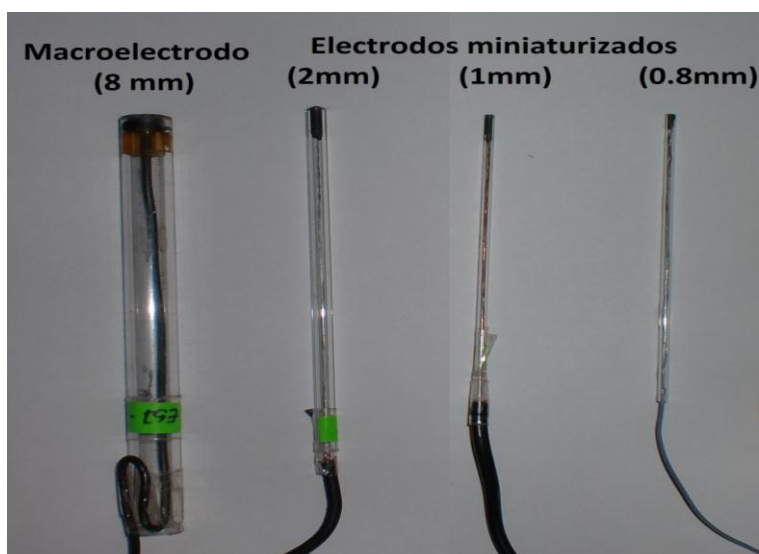


Fig. 4. Electrodo construido de diferentes dimensiones

En la figura 5 aparecen las curvas de calibración E vs $\log a(\text{Pb}^{2+})$ representativas de las sucesivas calibraciones de los sensores construidos. Se puede observar que tanto los macroelectrodos como los electrodos miniaturizados manifiestan un comportamiento que denota una relación logarítmica del tipo Nernst, con un intervalo de linealidad entre 10^{-6} y 10^{-3} mol/L.

Diámetro interno:

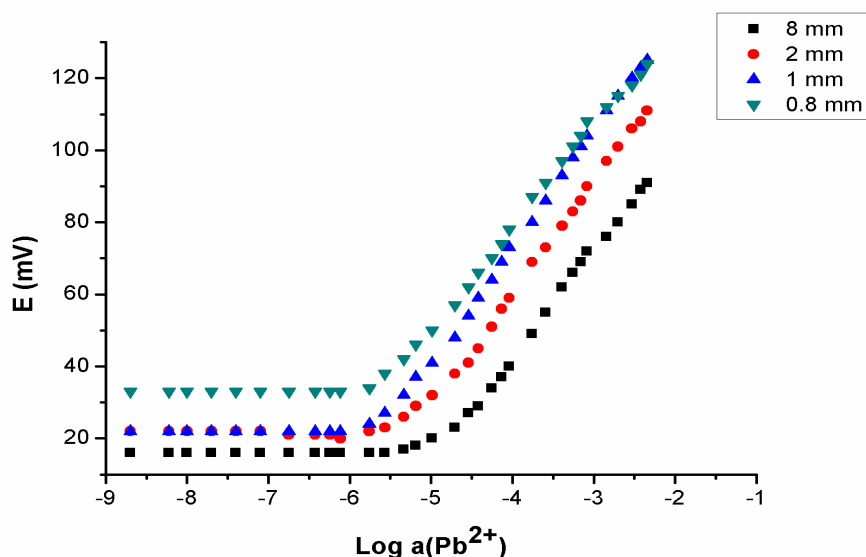


Fig. 5. Respuesta al ion Pb^{2+} de los macroelectrodos (8 mm de diámetro) y los miniaturizados (2, 1 y 0,8 mm)

A partir de las curvas de calibración se obtienen los diferentes parámetros analíticos que caracterizan a los sensores. En la tabla 4 se reporta la sensibilidad, el límite práctico de

detección y límite inferior de respuesta lineal. Todos los casos exhiben buena sensibilidad a los cambios de concentración del ion Pb(II) con bajos límites de detección, comparados con lo que reportan otros autores para sensores que emplean derivados de tiourea como ionóforo [10, 14, 15] e incluso para electrodos comerciales [16].

**TABLA 4. PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN DE LOS
SENSORES CONSTRUIDOS**

| ESIs Parámetros | 8 mm | 2 mm | 1mm | 0,8 mm |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| S (mV/dec) | 26,90 | 29,17 | 31,20 | 27,90 |
| LPD (mol/L) | 10^{-6} | 10^{-6} | 10^{-6} | 10^{-6} |
| LIRL (mol/L) | $6,66 \cdot 10^{-6}$ | $6,66 \cdot 10^{-6}$ | $4,74 \cdot 10^{-6}$ | $4,74 \cdot 10^{-6}$ |
| R ² | 0,996 78 | 0,991 13 | 0,996 68 | 0,996 37 |

Conclusiones

Los electrodos selectivos a iones Pb(II) que utilizan la 1-benzoil-3,3-dietiltiourea como elemento de reconocimiento, pueden ser miniaturizados en capilares de vidrio hasta 0,8 mm, con buena sensibilidad al catión metálico.

Referencias bibliográficas

1. LAMAKA, S. V. *et al.* "Novel Solid Contact Ion Selective Microelectrodes for Localized Potentiometric Measurements". *Electroanalysis*. 2009, **21** (22), 2447-2453.
2. AMMANN, D. "Neutral Carrier-Based Liquid Membrane Microelectrodes ". En: AMMANN, D. *Ion-selective microelectrodes: principles, design and application*. Springer Science & Business Media, 2013, vol. 50, pp. 195-279.
3. VAN DE VELDE, L.; D'ANGREMONT, E.; OLTHUIS, W. "Solid contact potassium selective electrodes for biomedical applications—a review". *Talanta*. 2016, **160**, 56-65.
4. SUNDFORS, F. *et al.* "Microcavity Based Solid Contact Ion Selective Microelectrodes". *Electroanalysis*. 2006, **18** (13-14), 1372-1378.

5. IZQUIERDO, J. *et al.* "Development of Mg^{2+} ion-selective microelectrodes for potentiometric scanning electrochemical microscopy monitoring of galvanic corrosion processes". *Journal of the Electrochemical Society*. 2013, **160** (9), C451-C459.
6. UMMADI, J. G. *et al.* "Carbon-Based Solid-State Calcium Ion-Selective Microelectrode and Scanning Electrochemical Microscopy: A Quantitative Study of pH-Dependent Release of Calcium Ions from Bioactive Glass". *Analytical Chemistry*. 2016, **88** (6), 3218-3226.
7. SEDEÑO, P. Y.; PINGARRÓN, J. M. "Microelectrodos: nuevas posibilidades de la Electroquímica analítica". *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 2001, **4**, 19-28.
8. PÉREZ MARÍN, L. *et al.* "Electrodo de membrana líquida sensible a iones cadmio(II), usando como ionóforo la 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea". *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*. 1999, **56** (484), 397-401.
9. PÉREZ MARÍN, L. *et al.* "The 1-Furoyl-3-ciclohexylthiourea as ionophore Mercury (II) ion-selective electrode. Twice Nernstian Response". *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*. 2002, **59** (501), 581-585.
10. WILSON, D. *et al.* "Lead (II) ion selective electrodes with PVC membranes based on two bis-thioureas as ionophores: 1, 3-bis (N'-benzoylthioureido) benzene and 1, 3-bis (N'-furoylthioureido) benzene". *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **181** (1), 140-146.
11. LIMA, J. L.; MACHADO, A. A. "Procedure for the construction of all-solid-state PVC membrane electrodes". *Analyst*. 1986, **111** (7), 799-802.
12. LAZO, A. *et al.* "Preparation and study of a 1-furoyl-3,3-diethylthiourea electrode". *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2006, **51** (3), 975-978.
13. BUCK, R. P.; LINDNER, E. "Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994)". *Pure and Applied Chemistry*. 1994, **66** (12), 2527-2536.
14. JUMAL, J. *et al.* "Mercury Ion-Selective Electrode With Self-plasticizing Poly(n-buthylacrylate) Membrane Based On 1,2-Bis-(N'-benzoylthioureido)cyclohexane As Ionophore". *APCBEE Procedia*. 2012, **3**, 116-123.
15. GHANEI MOTLAGH, M.; FAYAZI, M.; TAHER, M. "On the potentiometric response of mercury(II) membrane sensors based on symmetrical thiourea derivatives-

experimental and theoretical approaches". *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, **199**, 133-141.

16. HANNA Instrumens. Mediciones de ion selectivo. Línea completa de electrodos ISE. [en línea] [Consultado: 6-2-2017]. Disponible en: http://www.hannaarg.com/folletos/catalogo_ise.pdf